

## 明 細 書

### 架橋性ゴム組成物及び架橋物

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ニトリル共重合ゴム、アクリル系重合体及び架橋剤を含有する架橋性ゴム組成物ならびにその架橋物に関し、詳しくは、耐油性及び耐候性に優れ、自動車等のゴム部品として好適に使用できる架橋ゴムを与える架橋性ゴム組成物及びその架橋物に関する。

#### 背景技術

- [0002] アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)などのニトリル共重合ゴムは、耐油性に優れるゴムとして知られている。ところが、ニトリル基の不飽和結合の影響で特に耐オゾン性などの耐候性が不十分であった。そのため、これを改良するものとして、NBRに塩化ビニル樹脂をブレンドして耐オゾン性を改良した、いわゆるポリブレンドが使用されてきた。しかし、ポリブレンドは耐油性及び耐候性に優れるものの、廃棄する際にハロゲンによる環境汚染の問題があった。
- [0003] この問題を解決すべく、NBRとアクリレート系重合体とをブレンドすることが試みられているが、耐油性、耐候性及び機械的特性にバランスして優れるものは得られていない。
- [0004] そこで、NBRとアクリレート系重合体とを単にブレンドするだけでなく、アクリレート系重合体に不飽和結合を導入し、NBRとアクリレート系重合体とを共架橋させることにより、耐油性や耐候性に加えて引張強度、低圧縮永久歪みなどの機械的特性も改良した架橋ゴムが提案された(特許文献1参照)。しかしながらこの架橋ゴムは、本発明者らが検討したところによると、動的耐オゾン性のような高度な耐候性や、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性においては十分に満足できるものではなかった。
- 特許文献1:特開2003-26861号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加

え、動的耐オゾン性などの高度な耐候性、及び、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性に優れる架橋物を与える架橋性ゴム組成物を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定量のカルボキシル基を含有するニトリル共重合ゴムと、特定量のカルボキシル基を含有するアクリル系重合体とを特定量比でブレンドし、これら双方のカルボキシル基を特定量の架橋剤で共架橋させて成る架橋ゴムが、機械的強度及び耐油性に加え、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] かくして本発明によれば、以下の1〜7が提供される。

1. 100g当たりのカルボキシル基含有量が $2 \times 10^{-3}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)と、100g当たりのカルボキシル基含有量が $4 \times 10^{-4}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有アクリル系重合体(B)との、重量比A:B=40:60〜90:10の混合物に、

前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシル基に架橋し得る架橋剤(C)を配合して成り、

前記架橋剤(C)の配合量が、該架橋剤中の、カルボキシル基と反応し得る官能基の当量換算で、前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシル基の合計含有量に対して0.3〜3倍当量である架橋性ゴム組成物。

2. 前記ニトリル共重合ゴム(A)のカルボキシル基含有量に対する、前記アクリル系重合体(B)のカルボキシル基含有量の比率が0.2〜1倍当量であることを特徴とする上記1記載の架橋性ゴム組成物。

3. 前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシル基の合計含有量が、100g当たり $7 \times 10^{-4}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ 当量である上記1又は2に記載の架橋性ゴム組成物。

4. 前記ニトリル共重合ゴム(A)が、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単位を有するものである上記1〜3のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。

5. 前記アクリル系重合体(B)が、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単位を有するものである上記1〜4のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。

6. 前記架橋剤(C)が多価アミン化合物である上記1〜5のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。

7. 上記1〜6のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物を架橋して成る架橋物。

### 発明の効果

[0008] 本発明により、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性などの高度な耐候性、及び、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性に優れる架橋物を与える架橋性ゴム組成物が提供される。

### 発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の架橋性ゴム組成物は、100g当たりのカルボキシル基含有量が $2 \times 10^{-3}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)と、100g当たりのカルボキシル基含有量が $4 \times 10^{-4}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有アクリル系重合体(B)との、重量比A:B=40:60〜90:10の混合物に、前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシル基に架橋し得る架橋剤(C)を配合して成り、前記架橋剤(C)の配合量が、該架橋剤中のカルボキシル基と反応し得る官能基の当量換算で、前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシル基の合計含有量に対して0.3〜3倍当量であることを特徴とする。

以下、本発明の架橋性ゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)、カルボキシル基含有アクリル系重合体(B)、架橋剤(C)について説明する。

#### [0010] カルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)

本発明で使用するカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A) (以下、「ニトリル共重合ゴム(A)」と記すことがある。)は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル、共役ジエン、カルボキシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体を共重合して得られる重合体である。

[0011] ニトリル共重合ゴム(A)中の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単位の割合は、好ましくは10〜70重量%、より好ましくは15〜60重量%、特に好ましくは20〜45重量%である。

カルボキシル基含有単量体単位の割合は、カルボキシル基含有単量体単位の導入による、ニトリル共重合ゴム(A)中のカルボキシル基の量が該ゴム100g当たり $2 \times 10^{-3}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ 当量、好ましくは $4 \times 10^{-3}$ 〜 $5 \times 10^{-2}$ 当量、より好ましくは $6 \times 10^{-3}$ 〜 $3 \times 10^{-2}$ 当量となる範囲である。

必要によりこれら単量体と共重合される他の単量体単位の割合は、0〜30重量%の範囲である。

- [0012]  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単位の含有量が少なすぎると架橋物の耐油性が劣るおそれがあり、逆に多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。また、カルボキシル基含有量が少なすぎると十分に架橋させることが困難になって架橋物の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に多すぎるとスコーチが速くなり、また、伸びが低下する可能性がある。上記各群の単量体は1種使用しても、2種以上併用してもよい。
- [0013]  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリルとしては、ニトリル基を有する炭素数3〜18の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物を使用することができる。かかる化合物の例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどが挙げられ、なかでもアクリロニトリルが好ましい。
- [0014] 共役ジエンとしては、炭素数4〜12の脂肪族共役ジエン化合物を使用することができる。かかる化合物の例としては、1, 3-ブタジエン、ハロゲン置換1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられ、なかでも1, 3-ブタジエンが好ましい。
- [0015] カルボキシル基含有単量体としては、上記 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエンと共重合可能であれば限定はないが、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸、及び、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルが好ましく例示される。
- [0016]  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、カルボキシル基を1つ有する炭素数3〜12の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物が挙げられ、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが例示される。
- [0017]  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、カルボキシル基を2つ有する炭素数4〜12の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物が挙げられ、フマル酸、マレイン酸な

どのブテンジオン酸;イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などが例示される。また、これら $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物も挙げられる。

[0018]  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルとしては、炭素数3-11の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1-8のアルカノールとのモノエステルが挙げられ、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル、イタコン酸モノエステル、シトラコン酸モノエステル等が例示される。

ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステルとしては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノn-ブチルなどが挙げられる。

脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルとしては、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキセニルなどが挙げられる。

イタコン酸モノエステルとしては、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノn-ブチルなどが挙げられる。

シトラコン酸モノエステルとしては、シトラコン酸モノ-2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。

[0019] 上述したカルボキシル基含有単量体のなかでも、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルが好ましく、この $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルのなかでも、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル及び脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルがより好ましい。ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステルのなかでも、フマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノn-ブチル、イタコン酸モノn-ブチル、が特に好ましく、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルのなかでも、フマル酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキシルが特に好ましい。

[0020] なお、カルボキシル基含有単量体には、これらの単量体のカルボキシル基がカルボン酸塩を形成する単量体も含まれる。

[0021] 前記必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体としては、非共役ジエ

ン、 $\alpha$ -オレフィン、芳香族ビニル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル、フルオロオレフィン、共重合性老化防止剤などが挙げられる。

[0022] 非共役ジエンとしては、炭素数5〜12の非共役ジエンが挙げられ、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが例示される。

[0023]  $\alpha$ -オレフィンは、末端の炭素とそれに隣接する炭素との間に二重結合を有する炭素数2〜12の鎖状モノオレフィンが挙げられ、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが例示される。

[0024] 芳香族ビニルは、スチレン及び炭素数8〜18のスチレン誘導体が挙げられ、該誘導体の例としては $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジエチルスチレン、4-ブトキシスチレン、N, N-ジメチルアミノスチレンなどが例示される。

[0025]  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸と炭素数1〜12の脂肪族アルカノールとのエステルが挙げられ、これらは置換基を有することがある。かかる化合物の例としては、(メタ)アクリル酸メチル〔アクリル酸メチル又は／及びメタクリル酸メチルの意。以下、(メタ)アクリル酸ブチルなど同様。〕、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

[0026] フルオロオレフィンは、炭素数2〜12の不飽和フッ化化合物が挙げられ、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、ペンタフルオロ安息香酸ビニルなどが例示される。

[0027] 共重合性老化防止剤としては、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが例示される。

[0028] これらの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル、共役ジエン、カルボキシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体を共重合してカルボ

キシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)を得るには、公知の乳化重合法や溶液重合法によれば良い。

[0029] カルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)のムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)は、好ましくは10〜150、より好ましくは20〜120、特に好ましくは30〜100である。ムーニー粘度が小さすぎると架橋物の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に大きすぎると成形加工性が劣る可能性がある。

[0030] カルボキシル基含有アクリル系重合体(B)

本発明で使用するカルボキシル基含有アクリル系重合体(B) (以下、「アクリル系重合体(B)」と記すことがある。)は、(メタ)アクリル酸エステル、カルボキシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他単量体を共重合して得られる重合体である。該共重合体中のこれらの単量体単位の構成比率は、本発明の架橋性ゴム組成物が前記の本発明の効果を奏する範囲であれば特に限定されない。

[0031] (メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステルなどが挙げられる。

[0032] (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数1〜8のアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも(メタ)アクリル酸エチルおよび(メタ)アクリル酸n-ブチルが好ましい。

[0033] (メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステルとしては、炭素数2〜8のアルコキシアリルと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも(メタ)アクリル酸2-エトキシエチルおよび(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルが、特に、アクリル酸2-エトキシエチルおよびアクリル酸2-メトキシエチルが好ましい。

- [0034] カルボキシル基含有アクリル系重合体(B)を構成することとなるカルボキシル基含有単量体としては、上記のニトリル共重合ゴム(A)と同様のカルボキシル基含有単量体を使用することができる。
- [0035] カルボキシル基含有アクリル系重合体(B)においても、上記のニトリル共重合ゴム(A)と同様に、カルボキシル基含有単量体としては、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルが好ましく、この $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルのなかでも、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル及び脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルがより好ましい。ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステルのなかでも、フマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノn-ブチル、イタコン酸モノn-ブチル、が特に好ましく、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルのなかでも、フマル酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキシルが特に好ましい。
- [0036] カルボキシル基含有単量体単位の導入による、アクリル系重合体(B)中のカルボキシル基の量は、該共重合体100g当たり $4 \times 10^{-4}$ — $1 \times 10^{-1}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ — $4 \times 10^{-2}$ 当量、より好ましくは $5 \times 10^{-3}$ — $2 \times 10^{-2}$ 当量の範囲である。
- [0037] また、ニトリル共重合ゴム(A)100g当たりのカルボキシル基含有量に対するアクリル系重合体(B)100g当たりのカルボキシル基含有量の比率は、好ましくは0.2—1倍当量、より好ましくは0.3—1倍当量、特に好ましくは0.5—1倍当量である。この比率が小さすぎても大きすぎても、前記カルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)とカルボキシル基含有アクリル系重合体(B)との共架橋が十分行われず、架橋物の機械的強度が不足するおそれがある。
- [0038] カルボキシル基含有アクリル系重合体(B)を形成する単量体の中の必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体としては、上記のカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)と同様の単量体が使用できる。ただし、カルボキシル基含有アクリル系重合体(B)においては、上記のカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)において例示した単量体群のうち、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルの内の(メタ)アクリル酸エステルを除き、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリルを加えた単量体を使用する。なお、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリルとしては、上記のニトリル共重合ゴム(A)の構成単量体として挙げた単量体と同様のものが使用できる。



- [0039] これらの(メタ)アクリル酸エステル、カルボキシシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他単量体を共重合して、カルボキシシル基含有アクリル系重合体(B)を得るには、公知の乳化重合法によれば良い。
- [0040] アクリル系重合体(B)のムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)は、好ましくは10〜150、より好ましくは20〜80、特に好ましくは30〜70である。ムーニー粘度が小さすぎると成形加工性や架橋物の機械的強度が劣るおそれがあり、大きすぎると成形加工性が劣る可能性がある。
- [0041] 本発明の架橋性ゴム組成物においては、カルボキシシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)とカルボキシシル基含有アクリル系重合体(B)とを、重量比(A:B)で40:60〜90:10、好ましくは50:50〜80:20、より好ましくは55:45〜75:25の割合で混合して使用する。カルボキシシル基含有アクリル系重合体(B)の混合割合が少なすぎると架橋物の耐候性が低下するおそれがあり、逆に多すぎると耐油性及び機械的強度に劣る可能性がある。
- [0042] また、ニトリル共重合ゴム(A)及びアクリル系重合体(B)の双方のカルボキシシル基の合計含有量を、100g当たり $7 \times 10^{-4}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ 当量とすることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3}$ 〜 $5 \times 10^{-2}$ 当量とする。カルボキシシル基の合計含有量が少なすぎると、引張強度、圧縮永久歪みなどの機械的強度、および耐油性が低下するおそれがあり、多すぎると、引張強度が大きく低下し、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性に劣る可能性がある。
- [0043] 架橋剤(C)
- 本発明の架橋性ゴム組成物が含有する架橋剤(C)は、カルボキシシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)及びカルボキシシル基含有アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシシル基に架橋し得る化合物であれば限定されない。
- かかる架橋剤としては、多価アミン化合物、多価ヒドラジド化合物、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、アジリジン化合物、塩基性金属酸化物、有機金属ハロゲン化合物などが挙げられる。また、これら架橋剤と、過酸化物などの、NBRの架橋剤として一般的に用いられる架橋剤とを併用してもよい。
- [0044] 多価アミン化合物としては、炭素数4〜30の多価アミン化合物が好ましい。かかる

多価アミン化合物の例としては、脂肪族多価アミン化合物、芳香族多価アミン化合物などが挙げられる。ただし、グアニジン化合物のように非共役の窒素-炭素二重結合を有するものは含まれない。

脂肪族多価アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミンなどが挙げられる。

芳香族多価アミン化合物としては、4, 4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

[0045] 多価ヒドラジド化合物はヒドラジド基を少なくとも2個有する化合物である。

多価ヒドラジド化合物としては、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタル酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ブラッシル酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジドなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

[0046] 多価エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物などのグリシジルエーテル型エポキシ化合物；脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物

物、イソシアヌレート型エポキシ化合物などの多価エポキシ化合物;などの分子内に2以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

[0047] 多価イソシアナート化合物としては、炭素数6〜24の、ジイソシアナート類及びトリイソシアナート類が好ましい。

ジイソシアナート類の具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアナート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェレンジイソシアナート、m-フェレンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナートなどが挙げられる。

また、トリイソシアナート類の具体例としては、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアナート、ビスクロヘプタントリイソシアナートなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

[0048] アジリジン化合物としては、トリス-2, 4, 6-(1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィノキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジンなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

[0049] 塩基性金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

[0050] 有機金属ハロゲン化物としては、ジシクロペンタジエニル金属ジハロゲン化物が例示される。有機金属ハロゲン化物に含有される金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられる。

[0051] ニトリル共重合ゴム(A)及びアクリル系重合体(B)の双方のカルボキシル基に架橋し得るこれらの架橋剤(C)のなかでも、多価アミン化合物、多価ジヒドラジド化合物、が好ましく、多価アミン化合物の中ではヘキサメチレンジアミンカルバメート及び2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが、多価ジヒドラジド化合物の中ではアジピン酸ジヒドラジドが、それぞれ特に好ましい。

[0052] 本発明の架橋性ゴム組成物の架橋剤(C)の配合量は、該架橋剤中の、カルボキシル基と反応し得る官能基の当量換算で、ニトリル共重合ゴム(A)及びアクリル系重合

体(B)の双方のカルボキシル基の合計含有量に対して0.3〜3倍当量、好ましくは0.5〜2.5倍当量、より好ましくは0.6〜1.5倍当量である。架橋剤(C)の配合量が少なすぎると架橋が十分でなく、機械的強度の低下や圧縮永久ひずみの増大が起きるおそれがあり、逆に多すぎると伸びや機械的強度が落ちる可能性がある。

[0053] 添加剤

本発明の架橋性ゴム組成物には、その他必要に応じて架橋促進剤、架橋遅延剤、老化防止剤、架橋助剤、充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤を含有してもよい。

[0054] 架橋促進剤に限定はないが、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、多価第三級アミン化合物、第三級ホスフィン化合物、弱酸のアルカリ金属塩などが好ましい。

グアニジン化合物としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジオートリルグアニジンなどが挙げられる。イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。第四級オニウム塩としては、テトラ $n$ -ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリ $n$ -ブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。多価第三級アミン化合物としては、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7などが挙げられる。第三級ホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリ $p$ -トリルホスフィンなどが挙げられる。弱酸のアルカリ金属塩としては、リン酸、炭酸などの無機弱酸のナトリウムもしくはカリウム塩やステアリン酸、ラウリン酸などの有機弱酸のナトリウムもしくはカリウム塩が挙げられる。

[0055] 架橋遅延剤としては、モノ第一アミン化合物が挙げられる。モノ第一アミン化合物は、アンモニアの水素原子の一つを炭化水素基で置換した化合物であり、脂肪族モノ第一アミン、脂環族モノ第一アミン、芳香族モノ第一アミン、アミノアルコール、アミノオキソ化合物などが挙げられる。これらの中でも脂肪族モノ第一アミンが好ましく、特に炭素数8〜20の脂肪族モノ第一アミンがより好ましい。

脂肪族モノ第一アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、アリルアミン、イソプロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、 $t$ -ブチルアミン、 $sec$ -ブチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシ

ルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オクタデシルアミン、シス-9-オクタデセニルアミン、ノナデシルアミンなどが挙げられ、これらの中でも、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、セチルアミン、オクタデシルアミン、シス-9-オクタデセニルアミン、ノナデシルアミンなど炭素数8-20の脂肪族モノ第一アミンが好ましい。

脂環族モノ第一アミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

芳香族モノ第一アミンとしては、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、ベンジルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフチルアミンなどが挙げられる。

アミノアルコールとしては、アミノエタノール、アミノプロパノール、D、L-アラニノール、2-アミノブチルアルコール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1-クロロ-3-アミノプロパン-2-オール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミン-1, 3-プロパンジオールなどのアミノアルコールなどが挙げられる。

アミノオキシ化合物としては、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミンなどが挙げられる。

[0056] 老化防止剤としては、フェノール系、アミン系、リン酸系などの老化防止剤を使用することができる。フェノール系の代表例としては、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)などが、アミン系の代表例としては、4, 4'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどが挙げられる。

[0057] 充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー等を使用することができる。これらにはシラン系カップリング剤などを配合することができる。

[0058] 架橋性ゴム組成物および架橋物の調製方法

本発明の架橋性ゴム組成物の調製方法は特に限定されず、一般的なゴム組成物の調製方法で調製すればよく、例えば、密閉式混合機やオープンロールを用いて、

ニトリル共重合ゴム(A)、アクリル系重合体(B)、及び架橋剤(C)に、必要に応じて添加剤を添加して混練すれば良い。架橋剤(C)、架橋促進剤、架橋助剤などを配合する際には、配合後は架橋開始温度以下になるように温度調整をして混合することが好ましい。

[0059] 本発明の架橋性ゴム組成物を架橋し、架橋物を得る方法は特に限定されない。例えば、架橋時の温度を、好ましくは100〜200℃、より好ましくは130〜190℃として架橋物(一次架橋物)を得ることができる。さらに、得られた架橋物を、必要によりさらにオープン、熱風、蒸気などにより上記温度に1〜5時間付して二次架橋させてもよい。

[0060] こうして得られる本発明の架橋物は、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性などの高度な耐候性、及び、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性に優れる。本発明の架橋物は、これらの特性を活かして、例えば自動車等の輸送機械、一般機器、電気機器等の幅広い分野において、オーリング、ガスケット、オイルシール、ベアリングシール等のシール材;オイルチューブ、燃料ホースなどのホース類;伝達ベルト、エンドレスベルトなどの工業用ベルト類;緩衝材、防振材;電線被覆材;シート類;等として有用である。

### 実施例

[0061] 以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。以下において「部」及び「%」は特に断りのない限り重量基準である。また、各特性の試験、評価は、下記のようにして行った。

[0062] (1) 引張強度

ゴム架橋物の常態物性のうち、引張強度、伸び及び100%引張応力は、シート状架橋物を作製した後、ダンベル状3号型の試験片に打ち抜き、これを用いてJIS K6251に準じて、引張り速度500mm/分にて測定した。

[0063] (2) 圧縮永久歪み

架橋ゴム試料の圧縮永久歪みを、JIS K6262に準じて測定した。試験条件は、圧縮率25%、100℃、22時間とした。

[0064] (3) 耐油性

JIS K6258に従い、100℃に調整された試験油(IRM903)に、試験用架橋シートを浸漬し、70時間経過した後の体積膨潤度 $\Delta V$ (単位:%)を求めた。 $\Delta V$ が小さいほど、耐油性に優れる。

[0065] (4)動的耐オゾン性

JIS K6259の4. 4項に記載の試験片を40℃、オゾン濃度50pphmの環境下で20%伸長して保持し、保持開始後24時間、72時間でのクラック発生の有無で評価した。

[0066] (5)耐屈曲疲労性

耐屈曲疲労性は、JIS K6260の5. 3項に記載の試験片を用いて、5. 4項に従って屈曲を繰り返し、試験片が破断に至るまでの屈曲回数で評価した。

[0067] 参考例1(ニトリル共重合ゴムaの製造例)

温度計、攪拌装置を備えた反応器に、イオン交換水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0. 25部、アクリロニトリル36部、フマル酸モノn-ブチル3部及び分子量調整剤のt-ドデシルメルカプタン0. 5部をこの順に仕込み、減圧による脱気及び窒素置換を計3回繰り返して酸素を十分除去した後、ブタジエン61部を仕込んだ。反応器を5℃に保ち、クメンハイドロパーオキシド(重合開始剤)0. 1部及び硫酸第一鉄0. 01部を仕込み、攪拌しながら16時間乳化重合を行った。

[0068] 重合転化率85%の時点で重合停止剤である10%ヒドロキノン水溶液0. 1部を添加して重合反応を停止した後、ロータリーエバポレータを用いて水温60℃にて残留単量体を除去し、アクリロニトリル-ブタジエン-フマル酸モノn-ブチル共重合体のエマルション(固形分濃度約30重量%)を得た。得られたエマルションを塩化カルシウム水溶液に注いで重合体クラムの水分散液を得、この水分散液を金網でろ過し、さらに水と混合してろ過する洗浄操作を計2回行った後、乾燥し、ニトリル共重合ゴムaを得た。

[0069] ニトリル共重合ゴムaの組成は、アクリロニトリル単位35%、ブタジエン単位62. 4%及びフマル酸モノn-ブチル単位2. 6%であった。該ゴム100g当たりのカルボキシル基含有量は0. 015当量、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$ (100℃)は60であった。

[0070] 参考例2-4(ニトリル共重合ゴムb-dの製造例)

参考例1において、表1に示す各成分及び重量部数を用いて重合した他は参考例1と同様に行って、それぞれニトリル共重合ゴムb〜dを得た。

[0071] ニトリル共重合ゴムb〜dの組成、ゴム100g当たりのカルボキシル基含有量及びムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)を表1に記す。

[0072] [表1]

|        |                           | 参考例 1 | 参考例 2 | 参考例 3 | 参考例 4 |
|--------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 仕込み単量体 | アクリロニトリル (部)              | 36    | 36    | 36    | 36    |
|        | ブタジエン (部)                 | 61    | 63    | 63.8  | 44    |
|        | フマル酸モノn-ブチル (部)           | 3     | 1     | 0.2   | 20    |
| 生成重合体  | ニトリル共重合ゴム                 | a     | b     | c     | d     |
|        | アクリロニトリル単位 (%)            | 35    | 35.2  | 35.3  | 35.4  |
|        | ブタジエン単位 (%)               | 62.4  | 63.8  | 64.5  | 44.8  |
|        | フマル酸n-ブチル単位 (%)           | 2.6   | 1     | 0.18  | 19.8  |
|        | カルボキシル基含有量(当量 /100g)      | 0.015 | 0.006 | 0.001 | 0.11  |
|        | ムーニー粘度 $ML_{1+4}$ (100°C) | 60    | 62    | 64    | 48    |

[0073] 参考例5(アクリル系重合体pの製造例)

温度計、攪拌装置を備えた反応器に、イオン交換水150部、オクチル硫酸ナトリウム2部、過硫酸アンモニウム(重合開始剤)0.3部、アクリル酸エチル93部、アクリロニトリル5部、フマル酸モノn-ブチル2部及びt-ドデシルメルカプタン(分子量調整剤)0.01部入れ、攪拌しながら、温度80°Cにて12時間乳化重合を行った後、反応を停止してエマルションを得た。エマルションの固形分濃度は39%で重合転化率は98%であった。このエマルションを塩化カルシウム水溶液と混合して凝固し、アクリル系重合体の水分散液を得た。この水分散液を金網でろ過し、さらに水と混合してろ過する洗浄操作を計2回行った後、乾燥してアクリル系重合体pのゴムを得た。

[0074] アクリル系重合体pの組成は、アクリル酸エチル単位93.2%、アクリロニトリル単位5%及びフマル酸モノn-ブチル単位1.8%であった。該重合体100g当たりのカルボキシル基含有量は0.01当量、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)は50であった。

[0075] 参考例6〜10(アクリル系重合体q〜uの製造例)

参考例5において、表2に示す各成分及び重量部数を用いて重合した他は参考例



5と同様に行って、それぞれアクリル系重合体qーuを得た。

[0076] アクリル系重合体qーuの組成、各重合体100g当たりのカルボキシル基含有量及びムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)を表2に記す。

[0077] [表2]

| 仕<br>込<br>量<br>体      |                           | 参考例 5 | 参考例 6 | 参考例 7 | 参考例 8  | 参考例 9 | 参考例 10 |
|-----------------------|---------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
|                       |                           | (部)   | (部)   | (部)   | (部)    | (部)   | (部)    |
| 生<br>成<br>重<br>合<br>体 | アクリル酸エチル                  | 93    | 94    | 94.5  | 94.7   | 93    | 87     |
|                       | アクリル酸モノプロピル               | 2     | 1     | 0.5   | 0.3    | —     | —      |
|                       | アクリル酸シクロヘキシル              | —     | —     | —     | —      | 2     | —      |
|                       | エチルデシノールモノ                | —     | —     | —     | —      | —     | 3      |
|                       | アクリロニトリル                  | 5     | 5     | 5     | 5      | 5     | 10     |
|                       | アクリル系重合体                  | p     | q     | r     | s      | t     | u      |
|                       | アクリル酸エチル単位 (%)            | 93.2  | 94.1  | 94.6  | 94.9   | 93    | 87     |
| 仕<br>込<br>量<br>体      | アクリル酸モノプロピル単位 (%)         | 1.8   | 0.9   | 0.36  | 0.13   | —     | —      |
|                       | アクリル酸シクロヘキシル単位 (%)        | —     | —     | —     | —      | 2     | —      |
|                       | エチルデシノールモノ単位 (%)          | —     | —     | —     | —      | —     | 3      |
|                       | アクリロニトリル単位 (%)            | 5     | 5     | 5     | 5      | 5     | 10     |
|                       | カルボキシル基含有量 (当量/100g)      | 0.01  | 0.005 | 0.002 | 0.0007 | 0.01  | 0      |
|                       | ムーニー粘度 $ML_{4+1}$ (100°C) | 35    | 43    | 38    | 45     | 43    | 45     |

[0078] 実施例1

ニトリル共重合ゴムaを60部、アクリル系重合体pを40部及びカーボンブラック(シート116、東海カーボン社製)50部、ステアリン酸(旭電化社製、滑剤兼架橋助剤)2部、ジブチルジグリコールアジペート(旭電化社製、可塑剤)5部、4,4'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(ノクラックCD、大内新興化学工業社製、老化防止剤)1部をバンバリーミキサに入れて50℃で混練した。その後、この混練物に、ヘキサメチレンジアミンカルバメート(Diak#1、デュポンダウエラストマー社製、架橋剤)1.04部及びジ-*o*-トリルグアニジン(ノクセラーDT、大内新興化学工業社製、架橋促進剤)4部を加えてオープンロールにて50℃で混練して架橋性ゴム組成物を調製した。該組成物をプレス機で160℃、1MPaにて30分間プレス成形して長さ15cm、幅15cm、厚み2mmの一次架橋物を作製した。一次架橋物を取り出し、150℃のオープンに2時間置く二次架橋に付し、架橋物を得た。

[0079] 架橋物につき、引張強度、圧縮永久歪み、耐油性、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性を試験した結果を表3に示す。

[0080] 実施例2～5、比較例1～4

実施例1において、表3に記載の各成分及び重量部数の配合を用いた他は実施例1と同様に行って架橋物を得た。

ただし、比較例4においては、架橋物を得る際に、ステアリン酸2部を1部に変えた他、架橋剤としてヘキサメチレンジアミンカルバメート4部に代えて硫黄0.5部を用い、架橋促進剤としてジ-*o*-トリルグアニジン4部に代えてテトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド(ノクセラーTOT-N、大内新興化学工業社製)2部、2-メルカプトベンゾチアゾール(ノクセラーM、大内新興化学工業社製)0.2部及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(ノクセラーCZ、大内新興化学工業社製)1部を用いた。また、オープンロールでの混練の前には、さらに酸化亜鉛(亜鉛華1号、架橋助剤)5部を添加した。

各架橋物につき実施例1と同様の評価、試験を行った結果を表3に記す。

[0081] 実施例6、比較例5

実施例1において、ニトリル共重合ゴムaとアクリル系重合体pとの混合量を変更した

他は、実施例1と同様に行って架橋物を得た。すなわち、実施例6では、ニトリル共重合ゴムaを55部、アクリル系重合体pを45部、比較例5では、ニトリル共重合ゴムaを30部、アクリル系重合体pを70部とした。

各架橋物につき実施例1と同様の評価、試験を行った結果を表3に記す。

[0082] [表3]

| 実 施 例                   |              |                       |                            |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 比 較 例  |       |       |   |  |
|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|---|--|
| 1                       |              |                       |                            |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 2      | 3     | 4     | 5 |  |
| 試験条件                    | ニトリル共重合ゴム(A) | (A)の種類                | a                          | a      | a      | b      | a      | a      | a      | a      | c      | d      | a      | e*1   | a     |   |  |
|                         |              | (A)の配合量 (部)           | 60                         | 60     | 60     | 60     | 60     | 55     | 60     | 60     | 60     | 60     | 60     | 60    | 30    |   |  |
|                         |              | カルボキシル基含有単量体 *2       | MBF                        | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | —     | MBF   |   |  |
|                         |              | カルボキシル基含有量 (当量/100g)  | 0.015                      | 0.015  | 0.015  | 0.008  | 0.015  | 0.015  | 0.015  | 0.015  | 0.001  | 0.11   | 0.015  | 0     | 0.015 |   |  |
|                         |              | (B)の種類                | p                          | q      | t      | r      | p      | p      | s      | p      | p      | u      | p      | p     |       |   |  |
| 試験条件                    | アクリル系重合体(B)  | (B)の配合量 (部)           | 40                         | 40     | 40     | 40     | 40     | 45     | 40     | 40     | 40     | 40     | 40     | 70    |       |   |  |
|                         |              | カルボキシル基含有単量体 *2       | MBF                        | MBF    | MCF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | MBF    | ENB    | MBF    |       |       |   |  |
|                         |              | カルボキシル基含有量 (当量/100g)  | 0.01                       | 0.005  | 0.01   | 0.002  | 0.01   | 0.01   | 0.0003 | 0.01   | 0.01   | *3     | 0.01   |       |       |   |  |
|                         |              | (B)/(A)               | 0.7                        | 0.3    | 0.7    | 0.3    | 0.7    | 0.7    | 0.3    | 0.1    | 0.7    | —      | 0.7    |       |       |   |  |
|                         |              | (A)、(B)               | カルボキシル基合計含有量 [N] (当量/100g) | 0.013  | 0.011  | 0.013  | 0.004  | 0.013  | 0.012  | 0.0007 | 0.07   | 0.013  | —      | 0.01  |       |   |  |
| 試験条件                    | 架橋剤(C)       | 化合物                   | HMDAC                      | HMDAC  | HMDAC  | HMDAC  | ADH    | HMDAC  | HMDAC  | HMDAC  | HMDAC  | HMDAC  | 硫黄     | HMDAC |       |   |  |
|                         |              | 配合量 (部)               | 1.04                       | 1.08   | 1.04   | 0.35   | 1      | 1.04   | 0.06   | 5.6    | 0.025  | 0.5    | 1.04   |       |       |   |  |
|                         |              | 架橋官能基の上記 [N] に対する当量倍数 | 1                          | 1.2    | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 0.26   | —      | 1      |       |       |   |  |
|                         |              | 架橋促進剤 ジョートリルジアジン (部)  | 4                          | 4      | 4      | 2      | 4      | 4      | 4      | 2      | 2      | —      | 4      |       |       |   |  |
|                         |              | 試験結果                  | 引張強度 (MPa)                 | 18.4   | 16.2   | 17.3   | 14.2   | 17.6   | 17.4   | 8.8    | 6.5    | 9.6    | 14     | 9.7   |       |   |  |
| 圧縮永久歪み (%)              | 15           |                       |                            | 22     | 18     | 36     | 18     | 13     | 85     | 15     | 88     | 24     | 12     |       |       |   |  |
| 耐油性 (%)                 | 1            |                       |                            | 8      | 3      | 15     | 2      | 5      | 53     | 1      | 40     | -2     | 22     |       |       |   |  |
| 動的耐オゾン性 (時間、及び、クランクの有無) | 48hr、無       |                       |                            | 48hr、無 | 48hr、無 | 48hr、無 | 48hr、無 | 48hr、無 | 48hr、無 | 24hr、有 | 48hr、無 | 24hr、有 | 48hr、無 |       |       |   |  |
| 耐屈曲疲労性 (クランクの有無)        | 無            |                       |                            | 無      | 無      | 無      | 無      | 無      | 無      | 有      | 有      | 有      | 有      |       |       |   |  |

## 注

\*1: ニトリル共重合ゴムeは、Nipol-1041(日本ゼオン社製)で、アクリロニトリル単位40.5%、ブタジエン単位59.5%、ムーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100)]82.5。

\*2: 「MBF」はフマル酸モノn-ブチル、「MCF」はフマル酸モノシクロヘキシル、「ENB」はエチリデンノルボルネンを表わす。

\*3: カルボキシル基を有さず、二重結合含有エチリデンノルボルネン単位を3%含有する。

\*4: 「HMDAC」はヘキサメチレンジアミンカルバメートを、「ADH」はアジピン酸ジヒドラジドを表わす。

[0083] 表3に示すように、本発明の架橋性ゴム組成物を架橋することにより、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性に優れる架橋物が得られた(実施例1〜5)。

[0084] 一方、ニトリル共重合ゴム(A)およびアクリル系共重合体(B)に含有されるカルボキシル基の量が少なすぎると、引張強度、圧縮永久歪みなどの機械的強度、および耐油性に劣る架橋物となってしまう(比較例1)。

ニトリル共重合ゴム(A)に含有されるカルボキシル基の量が多すぎると、引張強度が大きく低下し、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性の劣る架橋物となる(比較例2)。

架橋剤(C)の配合量が少なすぎても、引張強度、圧縮永久歪みなどの機械的強度、および耐油性の劣る架橋物となる(比較例3)。

ニトリル共重合ゴム(A)及びアクリル系共重合体(B)を、カルボキシル基間を架橋させる代わりに、不飽和結合間を硫黄で架橋した場合には、得られる架橋物は、引張強度、圧縮永久歪みなどの機械的強度、および耐油性では本発明の架橋物と同等程度となるものの、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性の劣る架橋物となる(比較例4)。

また、アクリル系共重合体(B)の含有量が、多すぎる場合には、特に引張強度などの機械的強度に劣る架橋物となる(比較例5)。

## 請求の範囲

- [1] 100g当たりのカルボキシシル基含有量が $2 \times 10^{-3}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)と、100g当たりのカルボキシシル基含有量が $4 \times 10^{-4}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシシル基含有アクリル系重合体(B)との、重量比A:B=40:60～90:10の混合物に、
- 前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシシル基に架橋し得る架橋剤(C)を配合して成り、
- 前記架橋剤(C)の配合量が、該架橋剤中の、カルボキシシル基と反応し得る官能基の当量換算で、前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシシル基の合計含有量に対して0.3～3倍当量である架橋性ゴム組成物。
- [2] 前記ニトリル共重合ゴム(A)のカルボキシシル基含有量に対する、前記アクリル系重合体(B)のカルボキシシル基含有量の比率が0.2～1倍当量であることを特徴とする請求項1記載の架橋性ゴム組成物。
- [3] 前記ニトリル共重合ゴム(A)及び前記アクリル系重合体(B)の双方のカルボキシシル基の合計含有量が、100g当たり $7 \times 10^{-4}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ 当量である請求項1又は2に記載の架橋性ゴム組成物。
- [4] 前記ニトリル共重合ゴム(A)が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単位を有するものである請求項1～3のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。
- [5] 前記アクリル系重合体(B)が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単位を有するものである請求項1～4のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。
- [6] 前記架橋剤(C)が多価アミン化合物である請求項1～5のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。
- [7] 請求項1～6のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物を架橋して成る架橋物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L13/00, C08K5/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L7/00-21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 6-287503 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>11 October, 1994 (11.10.94),<br>Claim 1; Par. Nos. [0017] to [0020]<br>(Family: none)  | 1-7                   |
| A         | JP 62-117898 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),<br>29 May, 1987 (29.05.87),<br>Page 1, lower left column, lines 5 to 20;<br>page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 6; page 4, upper left column, lines 10 to 14<br>(Family: none) | 1-7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
15 October, 2004 (15.10.04)

Date of mailing of the international search report  
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014209

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 56-70038 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>11 June, 1981 (11.06.81),<br>Page 1, lower left column, lines 5 to 18<br>(Family: none) | 1-7                   |

BEST AVAILABLE COPY



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 13/00、C08K 5/17

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 7/00-21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | J P 6-287503 A (日本ゼオン株式会社)<br>1994. 10. 11、【請求項1】、段落【0017】-【0020】 (ファミリーなし)                                    | 1-7              |
| A               | J P 62-117898 A (日本合成ゴム株式会社)<br>1987. 05. 29、第1頁左下欄第5-20行、第3頁右上欄<br>第13行-同頁左下欄第6行、第4頁左上欄第10-14行 (ファミ<br>リリーなし) | 1-7              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
15. 10. 2004

国際調査報告の発送日  
02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡  
4 J 9268  
電話番号 03-3581-1101 内線 3456

| C (続き) 関連すると認められる文献 |  |                  |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                              | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                   | JP 56-70038 A (日本ゼオン株式会社)<br>1981.06.11、第1頁左下欄第5-18行 (ファミリーなし) | 1-7              |